

ление качеством и сертификация в промышленном производстве: учебное пособие [для студ. высш. учеб. завед.] / В. Н. Войтоловский, В. В. Окрепилов. – СПб.: Изд-во СПбУЭФ, 1992. – 165 с. 3. Войтоловский Н. В. Управление качеством продукции в условиях перехода к рынку: монография / Н. В. Войтоловский. – СПб.: Изд-во СПбУЭФ, 1994. – 156 с. 4. Гуць В. С. Визначення загального комплексного показника якості молочних десертів / В. С. Гуць // Молочна промисловість. – 2004. – № 2. – С. 24 – 26.

Надійшла до редколегії 02.11.09

УДК666.3-187

Е.Г. ЛЕДОВСКАЯ, С.В. ГАБЕЛКОВ, канд. физ.-мат. наук,
Р.В. ТАРАСОВ, Н.С. ПОЛТАВЦЕВ, Ф.В. БЕЛКИН,
ННЦ «Харьковский физико-технический институт»

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА АМОРФНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ

Досліджено спосіб отримання високодисперсного порошку аморфного оксиду кремнію шляхом обробки розчину рідкого скла соляною кислотою і подальшого термічного розкладання осадку метакремнієвої кислоти H_2SiO_3 , який утворився в результаті реакції. Методами термогравіметричного, диференціального термічного і рентгенофазового аналізів одержано результати досліджень процесів, що відбуваються при термообробці осадків. В інтервалі температур 200 – 800 °С порошок є аморфним оксидом кремнію SiO_2 . При 820 – 840 °С аморфний оксид кремнію кристалізується в єдину фазу – α -кристобаліт.

The method of prepared high dispersed powder of amorphous SiO_2 by processing of liquid glass solution by hydrochloric acid and further thermal decomposition of deposit of metasilicon acid H_2SiO_3 , formed as a result of reaction, has been investigated. Results of researches of occurring processes at heat treatment are presented by methods differential thermal analysis and X-ray diffraction analyses. In the range of temperatures 200 – 800 °C the powder is amorphous SiO_2 . At temperatures 820 – 840 °C amorphous SiO_2 crystallizes in unique phase – α -kristobalit.

Введение.

На сегодняшний день перед мировой ядерной индустрией остро стоит проблема безопасного и эффективного обращения с радиоактивными отходами, охраны человека и окружающей среды от различных вредных воздействий радионуклидов на природные объекты.

Один из способов изоляции радиоактивных отходов и конкретных радионуклидов – включение их в керамические матрицы, являющиеся анало-

гом природных радиационно- и коррозионностойких минералов. Среди различных силикатов, представляющих собой самый распространенный класс неорганических соединений в земной коре, наиболее радиационностойкие являются гранаты, кордиерит, циркон и другие [1].

Синтез минералоподобных керамических материалов наиболее успешно осуществляется при использовании наноразмерных исходных порошков в аморфном состоянии, которые отличаются повышенной реакционной активностью. Керамические материалы, полученные из этих порошков, имеют повышенные физико-механические, теплофизические свойства, коррозионную и радиационную стойкость. В этих соединениях основным и неизменным компонентом является оксид кремния.

Существуют различные способы получения наноразмерных порошков, в том числе и оксида кремния [2 – 5]. Эти методы, в разной степени, успешно решающие задачу получения наноразмерных порошков, зачастую достаточно сложные, трудоемкие и энергозатратные. Несмотря на относительные колебания, господствующие на рынке энергоносителей тенденции свидетельствуют о постоянном росте цен на них. Поэтому главной задачей является выбор эффективного метода получения материала с высокими свойствами и с низкими затратами энергоресурсов.

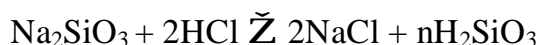
Целью данной работы является изучение возможности получения наноразмерного порошка аморфного оксида кремния при малых энергозатратах из доступных и не дорогих исходных компонентов.

Методика и техника эксперимента.

В качестве исходных материалов использовались жидкое стекло Na_2SiO_3 (ГОСТ 13078-81), соляная кислота HCl (ГОСТ 3118-77) и дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72).

Получение аморфного высокодисперсного порошка оксида кремния осуществлялось воздействием на раствор жидкого стекла соляной кислотой, многократной отмывкой полученного осадка метакремниевой кислоты H_2SiO_3 от образовавшейся в результате реакции соли NaCl , сушкой образовавшегося геля, размолотом полученного ксерогеля и последующей термической обработкой.

Взаимодействие жидкого стекла с соляной кислотой описывается следующей реакцией:



Метакремниевая кислота, выпавшая в осадок после взаимодействия жидкого стекла с соляной кислотой, представляет собой гидрогель, имеющий коэффициент преломления такой же, как и у дистиллированной воды. При достаточно высоком уровне воды в прозрачном сосуде осадок не виден на фоне стекла и жидкости. Поэтому, отмывка дистиллированной водой требует осторожности и аккуратности. Отмывка от хлорида натрия проводилась дистиллированной водой до pH равного 6,5 – 7. Переувлажненный гель сушили при слабом подогреве (30 – 40 °C) в течение 40 – 48 часов. Осадок, который представлял собой матовые чешуйки силикагеля, подвергали измельчению и размолу в шаровой мельнице в течение 10 часов и в дальнейшем просеиванию на сите с ячейкой 100 мкм. После размола материал представлял собой белый высокодисперсный порошок.

Термическое разложение осадка исследовали методом термогравиметрического/дифференциального термического анализа (ДТА/ТГ) на дериватографе Q-1500D в интервале температур 20 – 1000 °C при скорости нагрева 12 °C/мин. Изменение массы при термическом разложении осадка, загруженного в корундовые лодочки с равными навесками материала, исследовали в интервале температур 100 – 1000 °C через каждые 100 °C. Измерения проводились через каждые 15 минут до полного прекращения потери массы.

Фазовый состав определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-1,5 (излучение CuK_α , никелевый фильтр).

Экспериментальные результаты.

Изменение массы при термическом разложении осадка метакремниевой кислоты представлены на рис. 1. Эти исследования показали, что масса образца с течением времени при всех температурах термообработок уменьшается и через определенный промежуток времени становится постоянной.

При температуре 100 °C масса образца достигает постоянной величины через 1,5 часа и составляет 52 мас % (здесь и далее мас %.) от исходной, для температуры 200 °C – за 0,5 часа и составляет 51,3 %. За 0,25 часа при 300 °C и при 400 °C – 49,3 % и 48,3 %, соответственно.

При 500 °C через 0,25 часа достигла такой же величины – 48,3 %.

Далее масса образца существенно не менялась и при температурах 600 – 1000 °C за 0,25 часа составляла 46 % (на рис. 1 не приведены).

Результаты термогравиметрического дифференциально-термического анализа полученного осадка метакремниевой кислоты представлены на рис. 2.

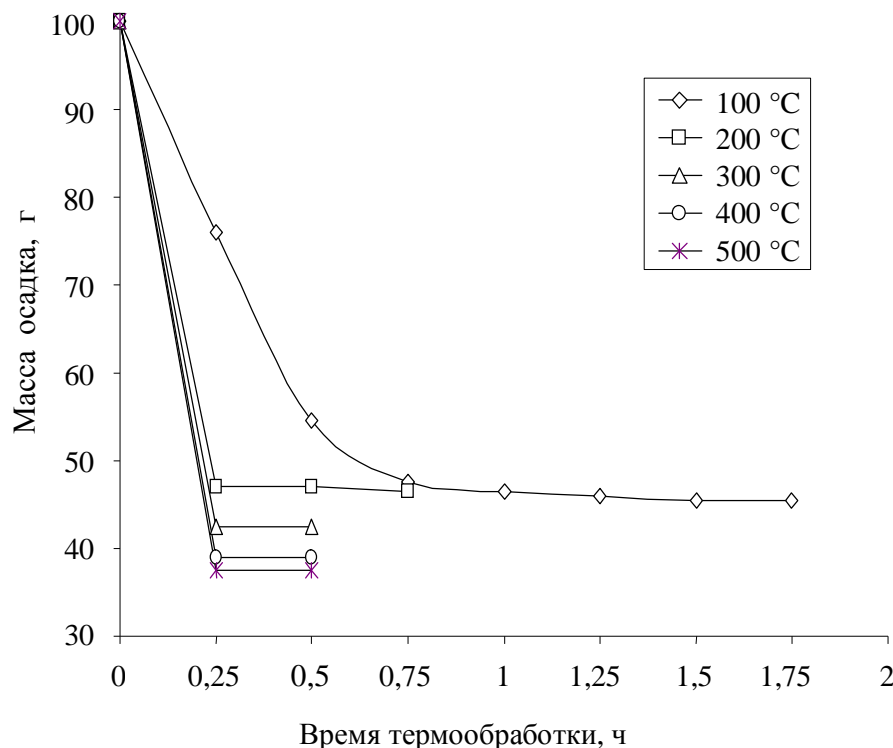


Рис. 1. Изменение массы при термическом разложении осадка метакремниевой кислоты

На кривой ДТА, в интервале температур 20 – 355 °C находится ярко выраженный острый эндотермический эффект с минимумом при 150 °C.

В интервале температур 820 – 840 °C наблюдается незначительный экзотермический эффект.

Вид термогравиметрической кривой свидетельствует о том, что потеря массы происходит в интервале температур от 20 °C и до 700 °C.

Основная потеря массы (27 %) происходит в интервале температур 20 – 200 °C.

В интервале температур 200 – 700 °C потеря массы не велика и составила 3 %.

Далее до 1000 °C потеря массы на термогравиметрической кривой отсутствует.

Вид кривой ДТГ соответствует характеру потери массы.

На рис. 3 представлены диффрактограммы силикагеля метакремниевой кислоты после сушки и термообработки при температурах 200 °C и 500 °C. Все три диффрактограммы содержат «гало», каждое из которых отличается угловым интервалом расположения, положением максимума и интенсивностью.

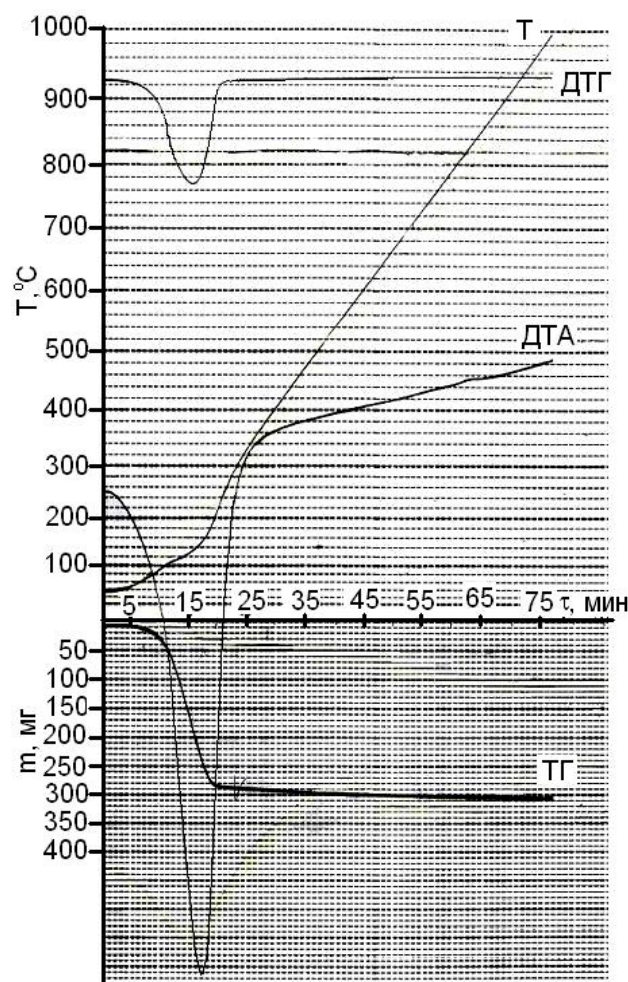


Рис. 2. Результаты ТГ/ДТА осадка метакремниевой кислоты

На дифрактограмме (рис. 3) высушенного силикагеля наблюдается несимметричное гало, расположенное в угловом интервале $14 - 38^\circ$, с максимумом примерно при $23,5^\circ$.

С повышением температуры термообработки до 200°C наблюдается изменение формы «гало». Левая граница смещается в сторону больших углов, а правая в сторону меньших углов. Таким образом «гало» располагается в угловом интервале $16 - 30,5^\circ$. Также наблюдается изменение положения максимума, который, в данном случае, расположен примерно при 21° .

«Гало» имеет еще более не симметричную форму. Повышение температуры отжига до 500°C не приводит к изменениям дифракционной картины. Положение «гало» (рис. 4) сохраняется до температуры отжига 800°C . При этом наблюдается только увеличение интенсивности «гало».

Повышение температуры отжига до 900°C приводит к началу кристаллизации аморфного вещества. На фоне «гало» отчетливо видны дифракцион-

ные отражения. Форма «гало» не изменяется за исключением смещения правой границы в сторону меньших углов не более чем на 0,5 °. Согласно литературным данным [6], при этой температуре отжига кристаллизуется SiO_2 (α -кристобалит). При повышении температуры отжига до 1000 °C все аморфное вещество переходит в кристаллическую состояние.

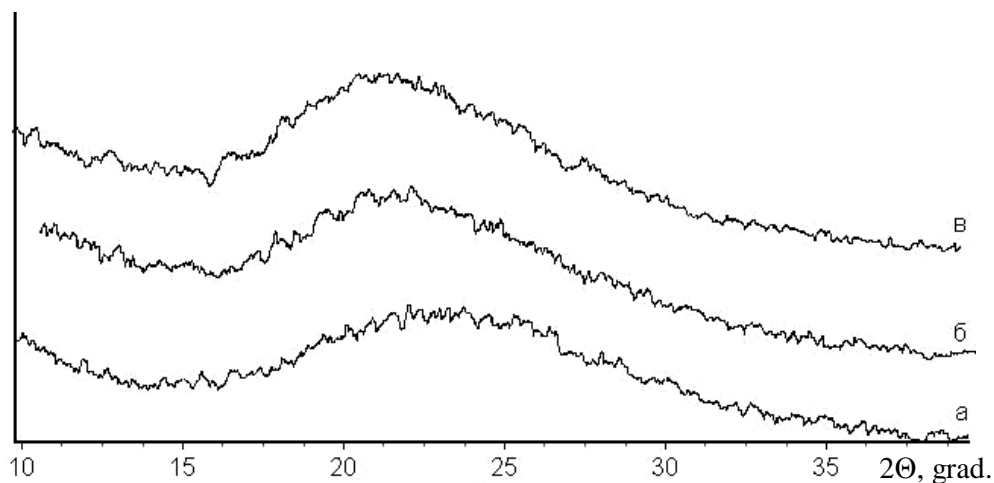


Рис. 3. Участки дифрактограмм осадка метакремниевой кислоты:
а – высушенный при 30 – 40 °C; б – термообработанный при 200 °C;
в – термообработанный при 500 °C

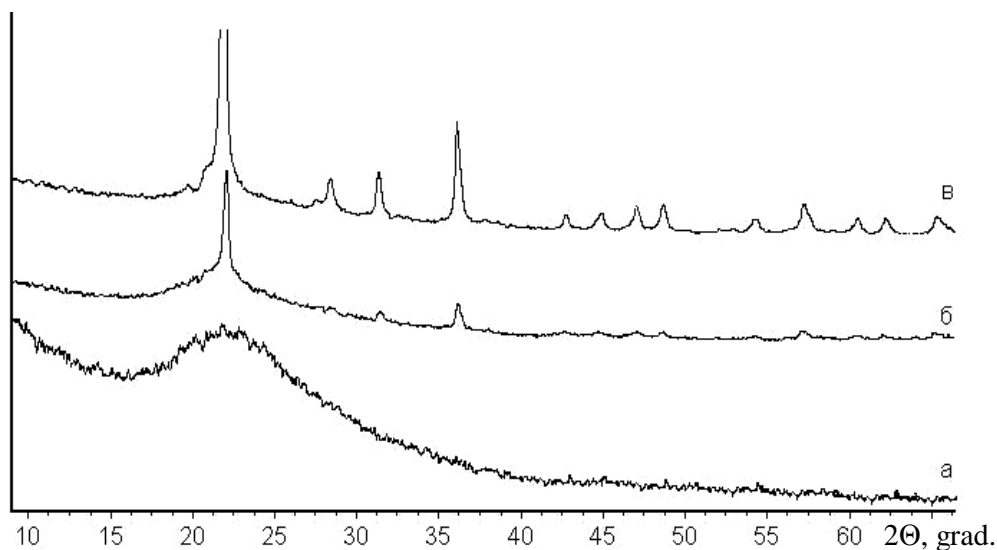


Рис. 4. Участки дифрактограмм осадка метакремниевой кислоты, термообработанного:
а – при 800 °C; б – при 900 °C; в – при 1000 °C.

Результаты и обсуждение.

Учитывая тот факт, что согласно ДТ/ТГ анализа (рис. 2) и кривым падения массы (рис.1), основная потеря массы наблюдается в интервале темпера-

тур 100 – 200 °С и по рентгено-дифрактометрическим данным изменяется форма и расположение «гало», можно предположить, что при температуре отжига 200 °С метакремниевая кислота переходит в аморфный оксид кремния. В интервале температур 200 – 800 °С аморфное вещество остается оксидом кремния SiO_2 . Несмотря на незначительное падение массы в данном диапазоне температур, форма и положение «гало» не меняется.

При 820 – 840 °С наблюдается начало кристаллизации α -кristобалита из аморфного оксида кремния. Рентгеновские линии α -кristобалита появились на фоне не изменившего формы «гало».

В работе [6] отмечается, что термическое разложение обезвоженной метакремниевой кислоты в отсутствие ионов щелочных металлов приводит к кристаллизации кристобалита, а в присутствии даже их небольших количеств, происходит образование тридимита. Наши исследования подтвердили, что термическое разложение хорошо отмытой метакремниевой кислоты в отсутствие ионов щелочных металлов, приводит к формированию аморфного оксида кремния с его последующей кристаллизацией в виде единственной фазы – α -кristобалита.

Выводы.

Таким образом, исходя из результатов работы, можно сделать следующие выводы:

1. Получен высокодисперсный порошок аморфного оксида кремния, который может являться одним из основных компонентов для синтеза минералоподобных керамических материалов, таких как гранаты, кордиерит и др.
2. Из данных ДТ/ТГ и РФ анализов следует, что при термическом разложении осадка метакремниевой кислоты, в интервале температур 20 – 200 °С формируется аморфный оксид кремния. В интервале температур 200 – 800 °С аморфный оксид кремния SiO_2 не претерпевает фазовых изменений.
3. В интервале температур 820 – 840 °С аморфный оксид кремния кристаллизуется в единственную фазу – α -кristобалит. Это подтверждает литературные данные о кристаллизации только α -кristобалита в отсутствие иона щелочного металла.

Список литературы: 1. Дубровский В.Б. Радиационная стойкость строительных материалов / В.Б. Дубровский. – М.: 1977. – 257 с. 2. Махмоуд Абдель Кордиеритовая керамика из порошков, полученных золь-гель методом: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец.

05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» / Абдель Махмуд. – М.: 2006. – 20 с. **3.** *Lee Sang-Jin.* Crystallization and Densification of Nano-Size Amorphous Cordierite Powder Prepared by a PVA Solution-Polymerization Route / *Sang-Jin Lee, Waltraud M. Kriven* // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. V. 81, № 10. – P. 2605 – 2617. **4.** *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов / *А.Н. Лазарев.* – Л.: Наука, 1968. – 345 с. **5.** *Будников П.П.* Новая керамика / [*П.П. Будников, И.А. Булавин, Г.А. Выдрик и др.*] Москва, 1969. – 310 с. **6.** *Торопов Н.А.* Диаграммы состояния силикатных систем. Двойные системы: справочник / под ред. *Н.А. Торопов.* – М.: – Л.: Наука, 1965. – С. 7 – 11.

Поступила в редколлегию 12.10.09

УДК 666.596: 544.77.022

В.Г. САЛЬНИК, канд. техн. наук,

ЗАТ «Славутський комбінат «Будфарфор»»

Н.О. ТКАЧ, канд. техн. наук, НТУ України «КПІ»

КОАГУЛЯЦІЙНЕ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАОЛІНУ KICK-2

Наведено результати досліджень складу, властивостей поверхні, особливостей коагуляційного структуроутворення та технологічних параметрів водних систем каоліну KICK-2 як сировини для виробництва кераміки методами литва.

The results of researches of composition, properties of a surface, features of the coagulation structures formation and technological parameters of water systems kaolin KICK-2 as raw material for manufacture of ceramics by casting are presented.

Вступ.

Розширення сировинної бази виробництва санітарної кераміки стало необхідною умовою оптимізації технологічного процесу особливо в зв'язку з диференціацією методів формування – стендовим литвом в гіпсові форми та литвом під тиском в синтетичні форми [1]. При цьому, зважаючи на рекомендації компаній-виробників нового обладнання, поширюється практика застосування нової для вітчизняних підприємств сировини, в тому числі глини-